



F1000102250B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 102250 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.11.1998

(51) Kv.1k.6 - Int.kl.6

// B 01J 35/10, 23/74  
B 01D 53/52, C 01B 17/04

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 903673 ..

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 20.07.1990

(24) Alkupäivä - Löpdag 20.07.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 22.01.1991

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

21.07.1989 NL 8901893 P

31.10.1989 NL 8902690 P

(73) Haltija - Innehavare

1. VEG-Gasinstituut N.V., Wilmersdorf 50, 7327 AC Apeldoorn, Netherlands, (NL)
2. Comprimo B.V., James Wattstraat 79, 1097 DL Amsterdam, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. van den Brink, Peter John, Walcheren 85, 3524 ZR Utrecht, Netherlands, (NL)
2. Geus, John Wilhelm, Gezichtslaan 100, 3723 GJ Bilthoven, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4-6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Katalyytti rikkiyhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, menetelmä tällaisen katalyytin valmistamiseksi ja menetelmä rikkiyhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi  
Katalysator för selektiv oxidation av svavelföreningar till elementärt svavel, förfarande för framställning av en sådan katalysator och förfarande för selektiv oxidation av svavelföreningar till elementärt svavel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 38741 (B 01J 20/16), US A 4197277 (B 01J 53/34)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee katalyyttiä rikkiä sisältävien yhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, joka katalyytti sisältää ainakin yhden katalyyttisesti aktiivisen aineen ja mahdollisesti kantoaineen, katalyytin spesifisen pinta-alan ollessa yli 20 m<sup>2</sup>/g ja keskimääräisen huokossäteen ainakin 25 Å, reaktio-oloissa katalyytti ei kuitenkaan omaa olennaista aktiivisuutta Claus-reaktiolle.

Uppfinningen avser en katalysator för selektiv oxidation av svavelinnehållande föreningar till elementärt svavel, vilken omfattar minst ett katalytiskt aktivt material och eventuellt ett bärar-material, varvid katalysatorn uppvisar en specifik ytareal av över 20 m<sup>2</sup>/g och en medel porradie är minst 25 Å, varvid katalysatorn under reaktionsförhållandena inte uppvisar huvudsakligen någon aktivitet i förhållande till Claus-reaktionen.

BEST AVAILABLE COPY

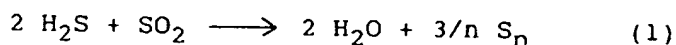
Katalyytti rikkiyhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, menetelmä tällaisen katalyytin valmistamiseksi ja menetelmä rikkiyhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi

Tämä keksintö koskee katalyyttiä rikkiyhdisteiden, erityisesti rikkivedyn, selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, menetelmää tällaisen katalyytin valmistamiseksi sekä menetelmää rikkivedyn selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi.

On yleisesti tunnettua, että esiintyy tarvetta puhdistaa rikkiyhdisteet, erityisesti rikkivety, kaasuista, joita edelleen käsitellään kemiallisissa prosesseissa, toimitetaan ostajille tai päästetään ilmakehään. Näin ollen tunnetaan joukko menetelmiä, jotka kohdistuvat rikkivedyn poistamiseen kaasusta.

Yksi parhaiten tunnetuista menetelmistä, joka muuttaa rikkivedyn harmittomaksi alkuainerikiksi, on niin kutsuttu Claus-prosessi.

Kuitenkaan Claus-prosessissa rikkivety ei muutu kvantitatiivisesti alkuainerikiksi, tämä johtuu ensi sijassa siitä, että Claus-reaktio tapahtuu epätäydellisesti:



Jäljelle jää veden ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ja rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) jäännökset. Nykyään ei enää yleisesti sallita rikkivetyä sisältävää jäännöskaasupäästöä vaan kaasu täytyy polttaa yhdessä esiintyvän rikkivedyn ja muiden rikkiyhdisteiden sekä alkuainerikin kanssa kaasufaasissa, jolloin tapahtuu hapettuminen rikkidioksidiksi. Ympäristövaatimusten tullessa tiukemmiksi, tätä ei tulla enää sallimaan, koska tässä esiintyvä rikkidioksidipurkaus muodostuu liian korkeaksi. Tästä syystä Claus-laitteiston jäännöskaasun, niin kutsu-

tun jätekaasun (tail gas), edelleenkäsittely niin kutsutussa jätekaasulaitteistossa on tarpeen.

Alan ammattimiehet tuntevat jätekaasuprosessit. Parhaiten tunnettu ja tähän asti kaikkein tehokkain menetelmä jätekaasun käsittelymiseksi on SCOT-prosessi (katso GB-A-1,461,070). Tässä prosessissa jätekaasu yhdessä vedyn kanssa johdetaan kobolttioksidi/molybdeenioksidi-katalyytille, jonka kantoaineena on  $Al_2O_3$ , jolloin esiintyvä rikkidioksidi ( $SO_2$ ) pelkistyy katalyyttisesti rikkivedyksi. Sen jälkeen kaikki rikkivety erotetaan tavanomaiseen tapaan nesteabsorptiolla. SCOT-prosessin yhtenä häirtana on, että se vaatii monimutkaisen laitteiston. Toisena häirtana on suuri energian kulutus, joka liittyy rikkivedyn uudelleenpoistamiseen absorbentista.

Toinen mahdollisuus, jossa jätekaasussa oleva rikkivety muutetaan alkuainerikiksi, on niin kutsuttu BSR Selectox-prosessi, joka kuvataan julkaisussa US-A 4,311,683. Tämän menetelmän mukaan rikkivetyä sisältävä kaasu sekoitetaan hapen kanssa ja johdetaan katalyytille, joka sisältää vanadiumoksideja ja vanadiumsulfideja alkalittomalla, huo-koisella, tulenkestävällä oksidisella kantoaineella.

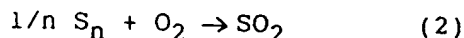
Sekä SCOT-prosessin että Selectox-prosessin pahana häirtapuolena on että, molemmissa tapauksissa sen jälkeen kun esiintyvät rikkikomponentit on hydrattu rikkivedyksi, jätekaasu täytyy ensin jäähdyttää, koska suurin osa vedestä täytyy poistaa siitä syystä, että vesi suuressa määrin häiritsee rikkivedyn absorptiota ja hapetusta. Suurista investoinneista johtuen näiden tunnettujen menetelmien mukaisesti suoritettut jätekaasukäsittelyt aiheuttavat korkeita kustannuksia.

Toinen menetelmä rikkivedyn hapettamiseksi alkuainerikiksi on esitetty US-patenttijulkaisussa 4,197,277. Tämän jul-

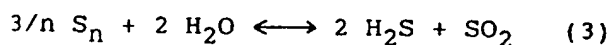
kaisun mukaisesti rikkivetyä sisältävä kaasu johdetaan yhdessä hapettavan kaasun kanssa katalyytille, joka muodostuu rautaoksidoista ja vanadiumoksidoista, jotka ovat aktiivinaaineena, ja kantoaineena on aluminiumoksidi. Lisäksi kantoaineella, joka on kyllästetty aktiivinaaineella, on spesifinen pinta-ala suurempi kuin  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokostilavuus  $0,4-0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ , samalla kun ainakin 12,5 % kokonaishuokostilavuudesta muodostuu huokosista, joilla halkaisija on suurempi kuin  $300 \text{ \AA}$ . On käynyt ilmi, että käytettäessä tätä katalyyttiä Claus-prosessissa tasapaino ainakin osittain vakiintuu niin, että rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) muodostumista ei voida estää. Tuloksena on, että tämän menetelmän tehokkuus on riittämätön.

Tehokkuuteen, jolla rikkivety muuttuu alkuainerikiksi, voi yleensä vaikuttaa haitallisesti seuraavien sivureaktioiden esiintyminen:

1. rikin jatkuva hapettuminen:



2. käänteinen (tai pikemminkin suuntaa vaihtava) Claus-reaktio



Tässä rikki, joka ensin muodostuu, reagoi takaisin vesihöyryn kanssa, jota reaktiossa myös esiintyy, jolloin muodostuu rikkivetyä ja rikkidioksidia.

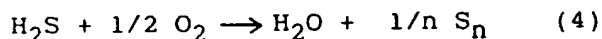
Edellä mainittujen sivureaktioiden esiintyminen on osittain määritetty käytönnön olosuhteissa.

Yleensä jätekaasu sisältää alkuainerikin lisäksi huomattavan määrän vesihöyryä, jonka määrä voi vaihdella 10 tila-

vuus-%:sta 40 tilavuus-%:iin. Vesihöyry edistää voimakkaasti suuntaa vaihtavaa Claus-reaktiota. Vesihöyryn olennaisesta poistamisesta aiheutuu ilmeisiä teknisiä haittoja, kuten tarvittava lisäjäähdytys/kuumennusvaihe, rikin lisätalteenottovaihe tai hydrausvaihe, jota seuraa vettä poistava sammutusvaihe. Tästä johtuen on toivottavaa saada menetelmä, jossa syötettävän kaasun vesipitoisuus ei vaikuta muuttumiseen alkuainerikiksi.

Toinen tärkeä seikka on, että yleensä selektiivisessä hapetuksessa käytetään hapen ylimäärää ei ainoastaan estämään rikkivedyn "läpiluistumista" vaan myös säätöteknologian hyöty huomioonottaen. Kuitenkin juuri tämä happiylimäärä voi lisätä muodostuneen alkuainerikin jatkuvaa hapettumista ja siten päinvastoin vaikuttaa haitallisesti menetelmän tehokkuuteen.

US-patenttijulkaisussa 4,818,740 esitetään katalyytti rikkivedyn selektiiviselle hapetukselle alkuainerikiksi, jonka käyttö estää mainitut sivureaktiot suuressa määrin, kun taas pääreaktio



tapahtuu tyydyttävästi muuttumisen ja selektiivisyyden suhteen.

Tämän patenttijulkaisun mukainen katalyytti muodostuu kantoaineesta, jonka kaasufaasille altistuva pinta ei omaa alkalisia ominaisuuksia reaktio-oloissa, ja katalyyttisesti aktiivisesta aineesta, joka levitetään tälle pinnalle. Edelleen katalyytin spesifinen pinta-ala on alle  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  ja katalyytin kokonaishuokostilavuudesta alle 10 %:lla on huokossäde välillä 5-500 Å.

Vaikka katalyytti oli suuri ratkaiseva edistysaskel rikkijyhdisteiden poistamiseksi kaasuseoksista, on käynyt il-

mi, että lisää parannuksia toivotaan ja niitä on mahdollista aikaansaada.

Johtuen rajoituksista, joita tunnetun katalyytin spesifinen pinta-ala ja huokossäderajoitus asettavat ja jotka rajoitukset näyttelevät olennaista osaa haluttujen tulosten toteuttamisessa, välttämättömän rajoituksen on tuonut tai asettanut myös aktiivisen aineen määrä, joka voidaan levittää katalyytille. Tämän seurauksena rikkisaanto, joka voidaan tunnetun US-julkaisun katalyytillä saada, on jonkin verran rajoittunut. Koska patenttijulkaisussa kuvattula katalyytillä on suhteellisen korkea aloituslämpötila, on välttämätöntä työskennellä käyttäen hidasta katalyytin läpi johdettua kaasuvirtausta (at a low space velocity) ja siten suhteellisen suurta määrää katalyyttiä tai kaasun ja katalyyttikerroksen lopullisen lämpötilan tulee olla niin korkea, että rikki voidaan termisesti hapettaa.

Tämän keksinnön kohteena on katalyytti rikkiyhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, jolla katalyytillä on suurempi spesifinen pinta-ala mutta jossa ei esiinny niitä suuremman spesifisen pinta-alan haittoja, joita kuvataan US-julkaisussa.

Keksintö koskee katalyyttiä rikkiä sisältävien yhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, joka katalyytti sisältää ainakin yhden katalyyttisesti aktiivisen aineen ja mahdollisesti kantoaineen, jonka katalyytin spesifinen pinta-ala on yli  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  ja keskimääräinen huokossäde ainakin  $25 \text{ \AA}$ , eikä katalyytti reaktio-oloissa ole olennaisesti aktiivinen Claus-reaktiolle.

Yllättäen olemme nyt havainneet, että tällaisella hyvin spesifisellä katalyytillä, jonka pinta-ala on suhteellisen suuri, on hyvä aktiivisuus ja hyvä selektiivisyys. Edellä mainitun US-patenttijulkaisun selityksen perusteella oli

tosin odotettavissa, että aktiivisuus saattaisi parantua mutta että selektiivisyys alkuainerikille olisi olennaisesti alhaisempi. Kuitenkin on käynyt ilmi, että selektiivisyys on erittäin hyvä edellyttäen, että otetaan huomioon edellä mainitut vaatimukset huokossäteen ja minimaaliseen Claus-reaktioaktiivisuuteen suhteen.

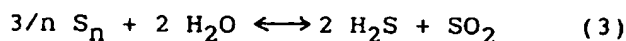
Tämä viimeksi mainittu rajoitus on erittäin tiukka rajoitus, jonka ainoastaan rajoitettu joukko aineita täyttää, jos spesifinen pinta-ala kohoaa yli  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Yleisesti edellä mainitun US-patenttijulkaisun 4,818,740 esimerkeissä käytetyt aineet eivät täytä tätä vaatimusta, kun pinta-ala on yli  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aluminiumoksidi, jota ensi sijassa niissä käytetään, sisältää aina jonkin verran  $\gamma$ -aluminium-oksidia, joka on voimakkaasti Claus-reaktioaktiivinen tällaisen spesifisen pinta-alan ollessa kyseessä.

Tästä johtuen tämä keksintö täyttää suuren tarpeen, koska nyt on mahdollista käyttää katalyyttiä, jolla on US-patenttijulkaisussa 4,818,740 esitetyn katalyytin edut samanaikaisesti kun voidaan käyttää suurempaa spesifistä pinta-alaa. Erityisesti on yllättävää, että käyttämällä hyväksi tämän keksinnön ominaisuuksia, toisin sanoen minimaalista tai olematonta Claus-aktiivisuutta, yhdessä ainakin  $25 \text{ Å}$ :n keskimääräisen huokossäteen kanssa, saadaan katalyytti, jolla on hyvä aktiivisuus ja hyvä selektiivisyys.

Yksi tämän keksinnön mukaisen katalyytin eduista on että, se johtaa aktiivisuuden huomattavaan paranemiseen katalyytin tilavuusyksikköä kohti. Tästä on suurta etua, erityisesti kun olemassa olevan reaktorin prosessikapasiteetti kasvaa.

On huomattava, että tässä keksinnössä Claus-aktiivisuuden puuttuminen on määriteltä veden vaikutuksen puuttumisena  $\text{H}_2\text{S}$ :n hapetusreaktion selektiivisyyteen muodostaa rikkiä

vähintään stökiometrisen happimäärän läsnäollessa 250 °C:ssa. Erityisesti tämä tarkoittaa, että jos vettä on 30 % tilavuudesta reaktion selektiivisyyden alkuainerikille ei tulisi olla enempää kuin 15 % alhaisempi verrattuna selektiivisyyteen ilman vettä. Tämä Claus-aktiivisuuden määritelmä perustuu käänteiseen Claus-reaktioon



Jos aine on Claus-aktiivinen, veden läsnäolo johtaa reaktioon, joka tapahtuu rikkivedyn ( $H_2S$ ) ja rikkidioksidin ( $SO_2$ ) suuntaan osan rikkiä muuttuessa uudestaan rikkivedyksi ja rikkidioksidiksi. Sen jälkeen rikkivety hapettuu läsnäolevalla hapella ( $O_2$ ) rikiksi ja vesihöyryksi, jonka jälkeen Claus-aktiivisuuskatalyytti muuttaa rikin takaisin rikkidioksidiksi ( $SO_2$ ). Johtuen näiden reaktioiden samanaikaisuudesta katalyytti, jossa on Claus-aktiivisuuskoh-tia, aikaansaa veden läsnäollessa voimakkaan alentumisen selektiivisyydessä.

Keksinnön piirissä "spesifinen pinta-ala" tarkoittaa BET-pinta-alaa, jonka on määritellyt S. Brunauer et al., J.A.C.S. 60, 309 (1938). Typpiadsorptiota käytettiin 77 K:ssa niin kutsutun kolmi-pistemittauksen mukaisesti. Las-kettaessa typpimolekyylin pinta-alaksi katsottiin  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

Keskimääräinen huokossäde määritettiin lähtemällä sylinterimäisestä huokosmallista käyttäen seuraavaa kaavaa:

$$\text{keskimääräinen huokos-} \quad \frac{20000 \times \text{huokostilavuus (cm}^3/\text{g)}}{\text{säde (\AA)} \quad \text{BET pinta-ala (m}^2/\text{g)}}$$

Tässä kaavassa käytetty huokostilavuus on määritetty gravimetrisesti kyllästämällä vedellä tyhjössä. Spesifinen huokostilavuus voidaan määrittää myös käyttäen elohopea-huokosmittaria aina 2000 baarin paineeseen asti. Näillä



kahdella menetelmällä saadut arvot näyttävät vastaavan hyvin toisiaan.

Keksinnön mukaisen katalyytin spesifinen pinta-ala voi, päinvastoin mitä US-patenttijulkaisu 4,818,740 esittää, olla huomattavasti suurempi kuin US-patenttijulkaisussa esitetty yläraja. Vielä erityisesti spesifinen pinta-ala on ainakin  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , koska hyvä aktiivisuus voidaan saavuttaa tällaisilla arvoilla.

Mieluimmin katalyytin spesifinen pinta-ala ei ole suurempi kuin  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Yleensä millään spesifisillä lisäeduilla ei saavuteta korkeampia arvoja.

Vaatus, joka koskee keskimääräistä huokossädettä, vastaa reaktion luonnetta. Jos läsnä on liian paljon pieniä huokosia, on olemassa riski rikin jatkuvasta hapettumisesta rikkidioksidiksi ( $\text{SO}_2$ ), koska rikki jää liian kauksi aikaa huokosiin, mikä ei ole toivottavaa. Kuitenkin optimi huokossäde riippuu myös katalyyttihiukkasten koosta. Keksinnön mukaisesti vaaditaan ainakin  $24 \text{ Å}$ :n huokossäde. Tällaista huokossädettä voidaan käyttää tietyissä tilanteissa, joissa katalyyttihiukkasten koko on melko pieni. Esimerkkejä tällaisista tilanteista ovat jauhemaisten katalyyttien käyttö katalyytin leijukerroksessa, jolloin hiukkaskoko on  $10 \text{ } \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$ , tai käytettäessä katalyyttiä ohuena kerroksena kantoainemateriaalilla, esimerkiksi sintratulla metallilla tai kennorakenteella. Tällaisissa tapauksissa yleensä maksimihuokossäde, jota käytetään, on  $150 \text{ Å}$ . Näissä tapauksissa huokospituus voidaan edullisesti pitää pienenä, esimerkiksi alle maksimaalisen  $100 \text{ } \mu\text{m}$ .

Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaan katalyytti muodostuu hiukkasista, kuten tableteista, puristeista tai pelleteistä, joilla halkaisija on  $0,79 \times 10^{-3} \text{ m} - 12,7 \times 10^{-3} \text{ m}$  ( $1/32 - 1/2$  tuumaa). Tällaisia katalyyttejä käytetään mie-

luimmin kiintokerrosreaktoreissa, joissa hiukkasten koko on tärkeä tekijä vaikuttaen paineen laskuun reaktorissa. Keksinnön mukaisen katalyytin tällä suoritusmuodolla optimi tulokset saadaan käytettäessä ainakin 150 Å:n huokossädettä.

Keskimääräinen huokossäde on yleensä mieluummin ainakin 50 Å johtuen halutusta selektiivisyydestä, vielä mieluummin ainakin 200 Å ja käytettäessä suhteellisen suuria katalyyttihiukkasia ainakin 325 Å, ylärajan ollessa 2000 Å. Yleensä mitään lisäetua ei saavuteta ylittämällä tämä raja, toisaalta kantoaineen valmistuksessa voi esiintyä ongelmia. Aivan erityisesti on edullista, että keskimääräinen huokossäde ei ole yli 500 Å:ta.

Keksinnön mukainen katalyytti sisältää yleensä 0,1 -100 paino-% laskettuna katalyytin kokonaismassasta ainetta, joka on katalyyttisesti aktiivinen rikkivedyn ( $H_2S$ ) selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi.

On syytä huomata, että tässä tarkoitetaan aktiivista ainetta, joka vastaanottaa reaktiokaasut. Itse asiassa sinttattaessa tai valmistuksen erilaisissa prosesseissa osa aktiivisesta aineesta, erityisesti metallioksidista, voi myös kapseloitua, esimerkiksi sintrautua kapeisiin huokosiin kantoaineessa. Kuitenkin kapseloituneen metallioksidin ja kantoaineessa olevan metallioksidin välinen ero voidaan helposti määrittää lämpötila-ohjatulla pelkistyksellä (TPR = temperature programmed reduction). Tämän mitaustekniikan yksityiskohdat ovat kuvanneet N.W.Hurst, S.J.Gentry, A.Jones ja B.D.McNicol, Catal.Rev.Sci.Eng. 24 (2), 233-309 (1982). Näin metallioksidin määrä, joka on käytettävissä ja vastaanottaa kaasut, voidaan määrittää.

Tehokkaana katalyyttisesti aktiivisena aineena käytetään metalliyhdistettä tai metalliyhdisteiden seosta mahdolli-

sesti yhdessä yhden tai useamman ei-metallisen yhdisteen kanssa.

Katalyyttisesti aktiivisena aineena käytetään mieluummin rautayhdistettä tai raudan ja kromin yhdistettä. On tehokasta valita Cr:Fe-suhde, joka on alhaisempi kuin 0,5 ja mieluummin se on välillä 0,02 - 0,3.

Keksinnön mukainen katalyytti voi sisältää yhden tai useamman edistävän aineen. Keksinnön mukaisia, sopivia edistäviä aineita ovat fosforiyhdisteet. Niitä voidaan käyttää katalyytille ennen muuta siten, että katalyytti kyllästetään liukenevalla fosforiyhdisteellä.

Yleensä katalyytti muodostuu kantoainemateriaalista, jolle katalyyttisesti aktiivinen aine levitetään. On kuitenkin myös mahdollista valmistaa katalyytti, joka ei sisällä mitään erillistä kantoainemateriaalia mutta jonka kokonaisuudessa pohjimmiltaan muodostuu katalyyttisesti aktiivisesta aineesta. Kuitenkin on edullista käyttää kantoainemateriaalia, jolle katalyyttisesti aktiivinen aine on levitetty.

Aktiivista komponenttia käytetään kantoaineella määränä, joka mieluummin on 0,1 - 40 paino-%, vielä mieluummin 0,1 - 10 paino-% laskettuna katalyytin kokonaispainoista.

Yleensä kantoaineena käytetään keraamista materiaalia, joka reaktio-oloissa ei omaa Claus-aktiivisuutta tai joka on deaktivoitu tämän aktiivisuuden suhteen. Kuitenkin on myös mahdollista käyttää kantoaineena muita materiaaleja, joilla ei ole tai on tuskin minkäänlaista Claus-aktiivisuutta ja jotka täyttävät keskimääräisen huokossädevaatimuksen ja ovat lämpöstabiileja. Esimerkkejä ovat lämpöstabiilit, ei-keraamiset materiaalit, kuten metalliverkko- rakenteet ja (epätäydellisesti) sintrattujen materiaalien pinnat. Erittäin sopiva on kennorakenne, jolla on korkea lämmönjohta-

vuus. Sopivia aineita tällaisiin kantoaineisiin ovat erilaiset metallilejeeringit, jotka ovat pysyviä reaktio-oloissa. Esimerkkejä ovat metallit, kuten Fe, Cr tai Ni tai lejeeringit, jotka muodostuvat yhdestä tai useammasta näistä metalleista.

Käytettäessä sintrattuja metalleja tai kennorakenteita rakennusmateriaalina reaktorissa tai kantoainemateriaalina, on edullista, että reaktorin lämpötilan tehokas kontrolli on mahdollista. Asian ydin on, että tällaiset materiaalit sallivat lämmön helpon siirron, jolloin on mahdollista syöttää ja/tai poistaa paljon lämpöä. Mieluimmin katalyytti levitetään metalille ohuena kerroksena. Voidaan levittää ainoastaan katalyyttisesti aktiivista ainetta tai katalyyttisesti aktiivista ainetta yhdessä kantoainemateriaalin kanssa. Viimeksi mainitussa tapauksessa levitetään ohut kerros katalyyttiä. Tällöin katalyytillä tulisi olla mieluimmin suhteellisen pieni huokossäde, jotta saadaan riittävä, aktiivinen pinta-ala. Katalyytin spesifisen pinta-alan tulisi tällöin mieluimmin olla yli  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tällaisessa tapauksessa käytetään mieluimmin katalyyttiä, jolla on suhteellisen lyhyet huokokset, huokospituuden ollessa esimerkiksi alle  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Kuten edellä esitettiin aluminiumoksidi sellaisenaan on yleensä vähemmän sopiva kantoaineeksi. Kuitenkin on käynyt ilmi, että piidioksidi, jonka huokossäde ja spesifinen pinta-ala täyttävät asetetut vaatimukset, antaa hyviä tuloksia, kun sitä käytetään kantoaineena ja tästä syystä sen käyttö on edullista.

Periaatteessa tämän keksinnön mukaiset katalyytit voidaan valmistaa (kantoaineellisten) katalyyttien tunnetuilla valmistusmenetelmillä.

Kantoaineettomat katalyytit valmistetaan mieluimmin aktiivisen komponentin tai komponenttien (yhteis)saostuksella.

Kun käytetään useampaa kuin yhtä aktiivista komponenttia, nämä komponentit voidaan saostaa mahdollisesti peräkkäin. Valmistuksessa olosuhteet tulisi valita siten, että saadaan materiaali, jolla on haluttu rakenne ja ominaisuudet tai se voidaan muuttaa tällaiseksi materiaaliksi.

Koska katalyyttiä mieluummin käytetään kantoainemateriaalin kanssa, on edullista lähteä kantoaineesta, jolla jo itsellään on sopiva keskimääräinen huokossäde ja jolla ei ole tai on ainoastaan minimaalista Claus-aktiivisuutta.

Keksintö koskee täten myös menetelmää edellä esitetyn keksinnön mukaisen katalyytin valmistamiseksi, jolle on tunnusomaista se, että kantoainemateriaalille, jolle on mahdollisesti suoritettu sintrauskäsittely, levitetään homogeenisesti yhtä tai useampaa katalyyttisesti aktiivista ainetta sisältävää prekursoriliuosta, johon on mahdollisesti lisätty viskositeettia lisäävää yhdistettä, ja näin saatu katalyytti kuivataan.

Katalyyttikantoaineen saattamiseksi sopivaan muotoon, sille voidaan mahdollisesti etukäteen suorittaa sintrauskäsittely.

Haluttaessa sintrauskäsittely voidaan suorittaa lopulliselle katalyytille, jolloin mikrohuukokset sintrautuvat.

Kantoaineellisten katalyyttien valmistuksessa katalyyttisesti aktiivisen aineen homogeeninen levittäminen kantoainemateriaalille vaatii erityistä huolellisuutta ja lisäksi on varmistauduttava siitä, että homogeenisyys säilyy kuivauksen ja kideveden poiston aikana ja sen jälkeen.

Näiden vaatimusten täyttämiseksi on hyvin tehokasta valmistaa tällaiset katalyytit "kuiva"kyllästämillä kantoainemateriaali aktiivisen komponentin tai komponenttien prekursoriliuksella. Tämä menetelmä tunnetaan niin kutsuttuna alkukostutusmenetelmänä (incipient wetness method). EDTA-kompleksin liuksella saadaan hyviä tuloksia. Viskositeettia lisäävää yhdistettä, kuten hydroksietyylisellu-

loosaa, voidaan lisätä liuokseen. Kyllästämillä kantoaine-materiaali tällä liuoksella alkukostustusmenetelmän keinoin, saadaan katalyytti, johon aktiivinen aine on levit-tynyt hyvin homogeenisesti.

Keksintö koskee myös menetelmää rikkiä sisältävien yhdis-teiden, erityisesti rikkivedyn, selektiiviseksi hapettami-seksi alkuainerikiksi käyttäen keksinnön mukaista kata-lyyttiä.

Tämän menetelmän mukaisesti rikkivety hapetetaan suoraan alkuainerikiksi, johtamalla rikkivetyä sisältävä kaasu yh-dessä happea sisältävän kaasun kanssa katalyytille korote-tuissa lämpötiloissa.

On huomattava, että ei vain katalyytin rakenne mutta myös prosessiparametrit määrittävät saavutetaanko optimitulok-set. Valittu lämpötila ja hapen kontaktiaika ovat erityi-sen merkityksellisiä. Tässä esitetyn katalyytin käyttö tässä tilanteessa mahdollistaa ylimääräisen hapen sietoky-vyn ja/tai veden läsnäolon käsiteltävässä kaasussa.

Hapetusmenetelmä suoritetaan lisäämällä sellainen määrä happea tai happea sisältävää kaasua rikkivedyn sisältävään kaasuun, käyttäen sinänsä tunnettua suhdettätelijää, että hapen moolisuhde rikkivetyyn on 0,5 - 5,0 ja mieluummin 0,5- 1,5.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää kaikkien kaasujen, jotka sisältävät rikkiä sisältäviä yhdisteitä, erityisesti rikkivetyä, selektiiviseen hapetukseen. Esi-merkkejä menetelmistä, joissa keksinnön mukaista hapetusta voidaan sopivasti käyttää, ovat ne prosessit, joita kuva-taan eurooppalaisessa patenttihakemuksessa 91551, euroop-palaisessa patenttihakemuksessa 78690 ja US-patenttijul-kaisussa 4,311,683.

Keksinnön mukainen menetelmä on huomattavan sopiva sellai-sen kaasun, joka ei sisällä enempää kuin 1,5 % rikkivetyä ( $H_2S$ ), hapetukseen, koska tällöin voidaan käyttää normaa-lia, adiabaattisesti toimivaa reaktoria.

Hapetuksessa katalyyttikerroksen sisäänsyöttön lämpötilaksi valitaan yli 150 °C ja mieluummin yli 170 °C. Tämän lämpötilan sanelee osaksi vaatimus, että katalyyttikerroksen lämpötilan tulisi olla rikin kastepistelämpötilan yläpuolella.

Jos käytetään katalyyttihiukkasten kiinnitettyä kerrosta, hiukkasten halkaisija on mieluummin  $0,82 \times 10^{-3}$  m - 12,7 x  $10^{-3}$  m (1/31 - 1/2 tuumaa) ja huokossäde on ainakin 150 Å. Kiintokerrokseen voidaan käyttää myös katalyyttihiukkasia renkaiden, pellettien, makaronien kaltaisten rakenteiden, onttojen jyvien ja vastaavien muodossa. Etuna on, että näillä voidaan saada alhaisempi paineen lasku samoilla kerrokorkeuksilla.

Toisaalta jos käytetään leijukerrosreaktoria, käytetään mieluummin katalyyttihiukkasia, joilla halkaisija on 10 µm - 1 mm ja huokossäde on 25-150 Å.

Yksi etu käytettäessä keksintöä on siinä, että korotettu aktiivisuus saavutetaan selektiivisyyden säilyessä, mikä johtaa parempaan rikkisaantoon. Keksintö myös sallii sen, että kaasulämpötila voi alussa olla alhaisempi, koska katalyytillä on alhaisempi aloituslämpötila. Johtuen hapetusreaktion eksotermisestä luonteesta ja siitä tosi seikasta, että liian korkeassa lämpötilassa voi tapahtua rikkiyhdisteiden ei-selektiivinen terminen hapetus, aloituslämpötilan alentamisella on suurta merkitystä mitä tulee rikkisaannon lisäämiseen.

Sinänsä tunnetuilla mittauksilla maksimilämpötila katalyyttikerroksessa on yleensä pidetty alle 330 °C ja mieluummin alle 300 °C.

Jos rikkivety-pitoisuus on yli 1,5 tilavuus-%, voi olla tarpeen lisätä vaiheita, joilla estetään hapetusreaktorin

lämpötilan kohoaminen liian korkealle, mikä voi olla seurausta vapautuneesta reaktiolämmöstä. Tällaisia vaiheita ovat esimerkiksi jäähdytysreaktorin, esimerkiksi putkireaktorin, käyttö, jossa katalyytti on jäähdytysnesteellä ympäröidyssä putkessa. Tällainen reaktori tunnetaan eurooppalaisesta patenttijulkaisusta 91551. Voidaan käyttää myös reaktoria, joka sisältää jäähdytys-elementin. Edelleen on mahdollista palauttaa käsitelty kaasu reaktorin sisään-syöttöön jäähdytyksen jälkeen ja näin saadaan edelleen laimennettu kaasu hapetettavaksi tai vaihtoehtoisesti hapetettava kaasu voidaan jakaa useille hapetusreaktoreille samanaikaisesti kun hapetusilma jaetaan eri reaktoreille.

Keksinnön mukaisen menetelmän erityisen suoritusmuodon mukaan katalyyttiä käytetään juoksevana aineena leijukerrosreaktorissa. Tällöin voidaan saavuttaa optimaalinen lämmönsiirto.

Erään toisen erityisen suoritusmuodon mukaan katalyyttiä käytetään kiinnitettynä, esimerkiksi korkean lämmönjohtavuuden omaavissa kennomaisissa rakenteissa, jotka myös sopivasti estävät ei-toivottavan lisäyksen katalyytin lämpötilassa.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää erityisen edullisesti Claus-laitteistosta tulevien, rikkivetyä sisältävien jäännöskaasujen selektiiviseen hapetukseen. Paitsi että keksinnön mukainen katalyytti omaa erittäin korkean selektiivisyyden, hyvin tärkeä lisäetu saavutetaan siinä, että veden poistamista ennen hapetusta ei enää tarvitse tehdä. Jos keksinnön mukaista menetelmää käytetään viitattujen jäännöskaasujen hapetukseen, nämä kaasut on edullista ensin ohjata hydrausreaktorin lävitse, jossa esimerkiksi käytetään koboltti-molybdeenin sisältävää katalyyttiä ja jossa kaikki rikkiä sisältävät yhdisteet hydrotataan rikkivedyksi.



Keksinnön mukaisen menetelmän muunnoksen mukaisesti selektiiviseen hapetusvaiheeseen, jossa keksinnön mukaista katalyyttiä käytetään, yhdistetään sitä seuraavaan hydrausvaihe, jota seuraa rikkivedyn absorptio, kuten kuvataan eurooppalaisessa patenttihakemuksessa 71983. Tällöin 98 % esiintyvistä rikkiyhdisteistä poistuu hydrausta edeltävässä vaiheessa, niin että hydrausvaihe ja absorptiomassa eivät kohtuuttomasti kuormitu. Tällä tavalla rikin talteenottoprosentti voi saavuttaa aina 100 %:n rajan. Tämän menetelmän muunnoksen mukaisesti on mahdollista hydrausvaiheen jälkeen käyttää uudestaan keksinnön mukaista, selektiivistä hapetusta absorptiomassan sijasta, kokonaisrikin saantoprosentiksi saadaan tällöin 99,5-99,8 %.

Edelleen tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen sopiva rikin poistamiseksi esimerkiksi polttokaasuista, kiviöljyn tislaukskaasuista, biokaasusta, koksiumikaasusta, kemiallisten laitosten, kuten viskoositehtaiden poistokaasuista, tai kaasuista, jotka poistetaan kaasun- ja/tai öljynkeräyskohteissa.

Jos keksinnön mukaisessa menetelmässä rikkihöyryä sisältävä kaasu, joka saadaan selektiivisestä hapetusvaiheesta, mahdollisesti sen jälkeen, kun suurin osa rikistä on kondensoitu ja erotettu, johdetaan kerroksen yli, jossa rikki poistetaan kapillaariadsorptiolla, rikin talteenottoprosentti nousee lähes 100 %:iin.

Keksintöä on kuvattu seuraavissa esimerkeissä ja seuraavilla esimerkeillä. Arvot BET-pinta-alalle ja keskimääräiselle huokossäteelle, jotka on esimerkeissä esitetty, on määritetty edellä kuvatulla tavalla.

Esimerkki 1a

100 g piidioksidia (Degussa OX-50, BET 42 m<sup>2</sup>/g) sekoitettiin 147 g:n kanssa vettä ja 1,5 g:n kanssa hydroksietyleeniselluloosaa (Hydroxy Ethylene Cellulose = HEC) ja ekstruoitiin. Puristeet kuivattiin 100 °C:ssa. Riittävän mekaanisen lujuuden saavuttamiseksi puristeita hehkutettiin 700 °C:ssa. Näin saadulla esivalmistetulla kantoaineella oli BET-pinta-ala 45,5 m<sup>2</sup>/g, huokostilavuus 0,8 cm<sup>3</sup>/g ja keskimääräinen huokossäde 350 Å.

Esimerkki 1b

0,44 g EDTA:ta (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) liuotettiin 10%:iseen NH<sub>3</sub>:een liuoksen muodostamiseksi, jonka pH oli 7. Sen jälkeen tähän liuokseen lisättiin 0,52 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O:ta ja 2,05 g NH<sub>3</sub>FeEDTA·1,5H<sub>2</sub>O:ta. Näin saadun lietteen pH säädettiin 25%:isella NH<sub>3</sub>:lla arvoon 6 ja kokonaistilavuudeksi säädettiin 8 ml demineralisoidulla vedellä. Tuloksena oli punainen liuos.

Sen jälkeen 10 g puristeita, jotka saatiin esimerkin 1a mukaisesti, kyllästettiin 8 ml:lla liuosta. Sitten niitä kuivattiin 5 tuntia huoneen lämpötilassa ja 5 tuntia 120 °C:ssa. Kuumentamalla kuivattua näytettä 500 °C:ssa ilmassa 5 tuntia, muodostui rautaoksidi-kromioksidi-faasi. Tällä tavalla saadulla katalyytillä oli BET-pinta-ala 45,9 m<sup>2</sup>/g, huokostilavuus 0,75 cm<sup>3</sup>/g ja keskimääräinen huokossäde 325 Å. Rautaoksidipitoisuus oli 4 paino-% ja kromioksidipitoisuus oli 1 paino-% laskettuna katalyytin painosta.

Esimerkki 2

2,58 g NH<sub>3</sub>FeEDTA·1,5H<sub>2</sub>O:ta liuotettiin 3 ml:aan demineralisoitua vettä. Liuoksen pH säädettiin arvoon 6 ammoniak-

kiliuoksella (25%:inen). Tähän liuokseen liuotettiin 0,10 g diammoniumvetyfosfaattia. Liuokseen lisättiin demineralisoitua vettä siten, että kokonaistilavuudeksi tuli 8 ml. Tuloksena oli punainen liuos.

10 g puristeita, jotka saatiin esimerkin 1a mukaisesti, kyllästettiin 8 ml:lla liuosta. Niitä kuivattiin 5 tuntia huoneen lämpötilassa ja toiset 5 tuntia 120 °C:ssa. Kuumentamalla kuivattua näytettä 500 °C:ssa ilmassa 5 tuntia, muodostui rautaoksidi-fosforioksidi-faasi. Muodostuneella katalyytillä oli BET-pinta-ala 40,12 m<sup>2</sup>/g, huokostilavuus 0,72 cm<sup>3</sup>/g ja keskimääräinen huokossäde 350 Å. Katalyytti sisälsi 5 paino-% rautaoksidia ja fosfori:rauta-moolisuhde oli 1:9.

#### Esimerkit 3 ja 4

Esimerkkien 1 ja 2 mukaisesti valmistetuista katalyyteistä tehtiin seulafraktiot hiukkaskoon ollessa välillä 0,4 ja 0,6 mm. Kvartsireaktoriputki, jonka halkaisija oli 8 mm, täytettiin 1 ml:lla tätä katalyyttiä. Ylhäältä alaspäin katalyytin lävitse johdettiin kaasuseos, jonka moolikoostumus oli seuraava: 4 % happea (O<sub>2</sub>), 1 % rikkivetyä (H<sub>2</sub>S), 30 % vettä (H<sub>2</sub>O) heliumissa (He). Katalyytin läpi menevän kaasun tilavuusnopeus (Nml kaasua per katalyyttimillilitra tunnissa) oli 12 000 h<sup>-1</sup>. Lämpötilaa nostettiin 20 °C:n välein 200 °C:sta 300 °C:seen ja sen jälkeen alennettiin taas 200 °C:seen. Muodostunut rikkihöyry kondensoitui reaktorin alavirtaukseen 130 °C:ssa. Vesihöyry poistettiin vettä läpäisevällä membraanilla (Permapure). Sisäänmenevän ja ulostulevan kaasun koostumus määritettiin kaasukromatografisesti.

Kokeista saadut tulokset on kerätty taulukoihin 1-3. Taulukoissa on myös esitetty vertailu esimerkin 1 mukaisen katalyytin ja US-patenttijulkaisussa 4,818,740 (esimerkki A, taulukko 1) esitetyn katalyytin välillä.

TAULUKKO 1

Esimerkki	Lämpötila (täyte) °C	A*	S**	Y***
A	200	17	97	16
	220	35	96	34
	240	54	95	51
	260	70	95	67
	280	93	93	86
	300	99	79	78

\*: A = aktiivisuus (%)

\*\*: S = S selektiivisyys (%)

\*\*\*: Y = S saanto (%)

TAULUKKO 2

Esimerkki	Lämpötila (täyte) °C	A*	S**	Y***
3	200	35	96	34
	220	73	96	70
	240	93	94	87
	260	99	93	92
	280	100	80	80
	300	100	64	64

102250

20

TAULUKKO 3

Esimerkki	Lämpötila (täyte) °C	A*	S**	O***
4	200	36	98	35
	220	60	97	58
	240	85	96	82
	260	99	95	94
	280	100	82	82
	300	100	62	62

Esimerkit 5 ja 6

Pieni pinta-alainen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  valmistettiin kuumentamalla  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -puristeita  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Spesifinen pinta-ala oli  $10\text{ m}^2/\text{g}$ , huokostilavuus oli  $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$  ja keskimääräinen huokossäde oli  $1200\text{ \AA}$ . Pieni pinta-alainen  $\text{SiO}_2$  valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti.

Näistä kantoainemateriaaleista tehtiin seulafraktio, jossa hiukkaskoko oli välillä  $0,4$  ja  $0,6\text{ mm}$ . Kvartsiminireaktori-putki, jonka halkaisija oli  $8\text{ mm}$ , täytettiin  $1\text{ ml}$ :lla kantoainemateriaalia. Ylhäältä alaspäin johdettiin tämän materiaalin lävitse kaasuseosta, jonka koostumus oli seuraava:  $0,5\%$  rikkidioksidia ( $\text{SO}_2$ ),  $1\%$  rikkivetyä ( $\text{H}_2\text{S}$ ) heliumissa ( $\text{He}$ ). Katalyytin lävitse kulkevan kaasun nopeus oli  $12\text{ }000\text{ h}^{-1}$  ja lämpötilaa nostettiin  $20\text{ }^\circ\text{C}$ :n välein  $200\text{ }^\circ\text{C}$ :sta  $300\text{ }^\circ\text{C}$ :seen ja taas takaisin. Muodostunut rikkihöyry kondensoitui reaktorin alavirtaukseen  $130\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Sisäänmenevän ja ulostulevan kaasun koostumus määritettiin kaasukromatografisesti.

Taulukossa 4 rikkivedyn muuttumis-(aktiivisuus)aste on ilmoitettu lämpötilan funktiona.

TAULUKKO 4

Lämpötila (°C)	Claus-aktiivisuus	
	SiO <sub>2</sub> (%)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
200	10	86
220	12	83
240	16	81
260	23	80
280	27	79
300	32	78

Esimerkki 7

2,58 g  $\text{NH}_3\text{FeEDTA} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ :ta liuotettiin 3 ml:aan demineralisoitua vettä. Liuoksen pH säädettiin arvoon 6 ammoniakiliuoksella (25%:inen). Tähän liuokseen liuotettiin 0,10 g diammoniumvetyfosfaattia. Demineralisoitua vettä lisättiin liuokseen siten, että kokonaistilavuudeksi tuli 9,0 ml.

10 g piidioksidipuristeita, joiden spesifinen pinta-ala oli  $126 \text{ m}^2/\text{g}$ , kyllästettiin 9,0 ml:lla liuosta. Niitä kuivattiin huoneen lämpötilassa 5 tuntia ja sen jälkeen  $120^\circ\text{C}$ :ssa toiset 5 tuntia. Kuumentamalla kuivattua näytettä ilmassa  $500^\circ\text{C}$ :ssa 5 tunti, muodostui rautaoksidi-fosforioksidi-faasi. Näin muodostuneen katalyytin BET-pinta-ala oli  $128,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , huokostilavuus oli  $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$  ja keskimääräinen huokossäde oli  $140 \text{ \AA}$ . Katalyytti sisälsi 5 paino-% rautaoksidia ja fosfori:rauta-moolisuhde oli 1:9.

Esimerkki 8

2,58 g  $\text{NH}_3\text{FeEDTA} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ :ta liuotettiin 3 ml:aan demineralisoitua vettä. Liuoksen pH säädettiin arvoon 6 ammoniakiliuoksella (25%:inen). Tähän liuokseen liuotettiin 0,10 g diammoniumvetyfosfaattia. Liuokseen lisättiin demineralisoitua vettä siten, että kokonaistilavuudeksi tuli 7,4 ml.

10 g OX200:aa (DEGUSSA), jonka spesifinen pinta-ala oli  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ , kyllästettiin 7,4 ml:lla liuosta. Materiaalia kuivattiin huoneen lämpötilassa 5 tuntia ja sen jälkeen  $120^\circ\text{C}$ :ssa toiset 5 tuntia. Kuumentamalla kuivattua näytettä ilmassa  $500^\circ\text{C}$ :ssa 5 tuntia, muodostui rautaoksidi-fosforioksidifaasi. Näin muodostuneella katalyytillä oli BET-pinta-ala  $182 \text{ m}^2/\text{g}$ , huokostilavuus  $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$  ja keskimääräinen huokossäde oli  $80 \text{ \AA}$ . Katalyytti sisälsi 5 paino-% rautaoksidia ja fosfori:rauta-moolisuhde oli 1:9.



Esimerkkien 7 ja 8 mukainen katalyytti seulottiin ja fraktiota, joka oli 0,4 - 0,6 mm, laitettiin 1 ml kvartsiputkeen, jonka halkaisija oli 8 mm.

Ylhäältä alaspäin johdettiin katalyytin lävitse kaasuseos, jonka koostumus oli seuraava: 0,5 % rikkidioksidia ( $\text{SO}_2$ ), 1 % rikkivetyä ( $\text{H}_2\text{S}$ ) heliumissa (He). Katalyytin lävitse kulkevan kaasun nopeus oli  $12\,000\text{ h}^{-1}$  ja lämpötilaa nostettiin  $20\text{ }^\circ\text{C}$ :n välein  $200\text{ }^\circ\text{C}$ :sta  $300\text{ }^\circ\text{C}$ :seen ja taas takaisin. Muodostunut rikkihöyry kondensoitui reaktorin alavirtaukseen  $130\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Sisäänmenevän ja ulostulevan kaasun koostumus määritettiin kaasukromatografisesti.

Taulukoissa 5 ja 6 rikkivedyn muuttumis(aktiivisuus)aste on ilmoitettu lämpötilan funktiona.

TAULUKKO 5

Esimerkki	Lämpötila (täyte) ( $^\circ\text{C}$ )	A*	S**	Y***
7	200	60	96	58
	220	82	95	78
	240	98	93	91
	260	100	90	90
	280	100	76	76
	300	100	50	50

TAULUKKO 6

Esimerkki	Lämpötila (täyte) (°C)	A*	S**	Y***
8	200	80	94	75
	220	96	93	89
	240	100	90	90
	260	100	76	76
	280	100	55	55
	300	100	10	10

Esimerkki 9

2,58 g  $\text{NH}_3\text{FeEDTA} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ :ta liuotettiin 3 ml:aan demineralisoitua vettä. Liuoksen pH säädettiin arvoon 6 ammoniakiliuoksella (25%:inen). Tähän liuokseen lisättiin ja liuotettiin 0,071 g trinitriumsitraattidihydraattia. Liuokseen lisättiin demineralisoitua vettä siten, että kokonaistilavuudeksi tuli 8 ml.

10 g puristeita, jotka saatiin esimerkin la mukaisesti, kyllästettiin 8 ml:lla liuosta. Niitä kuivattiin 5 tuntia huoneen lämpötilassa ja toiset 5 tuntia 120 °C:ssa. Kuumentamalla kuivattua näytettä 500 °C:ssa ilmassa 5 tuntia, muodostui rautaoksidi-fosforioksidi-faasi. Muodostuneella katalyytillä oli BET-pinta-ala 40,12 m<sup>2</sup>/g, huokostilavuus oli 0,72 cm<sup>3</sup>/g ja keskimääräinen huokossäde oli 350 Å. Katalyytti sisälsi 5 paino-% rautaoksidia ja fosfori:rautamoolisuhde oli 1:9.

Samalla tavalla kuin esimerkissä 3, määritettiin muuttamisaktiivisuus ja selektiivisyys. Tässä havaitaan alkali-metallin odottamaton lisäysvaikutus keksinnön mukaiseen katalyyttiin.

TAULUKKO 7

Esimerkki	Lämpötila (täyte) °C	A*	S**	Y***
A	200	44	99	44
	220	58	97	57
	240	80	96	77
	260	100	94	94
	280	100	89	89
	300	100	76	76

\*: A = aktiivisuus (%)

\*\* : S = S selektiivisyys (%)

\*\*\*: Y = S saanto (%)

### Patenttivaatimukset

1. Katalyytti rikkiä sisältävien yhdisteiden selektiiviseksi hapettamiseksi alkuainerikiksi, joka katalyytti sisältää ainakin yhden katalyyttisesti aktiivisen aineen ja mahdollisesti kantoaineen, t u n n e t t u siitä, että katalyytin spesifinen pinta-ala on yli  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  ja keskimääräinen huokossäde ainakin  $25 \text{ \AA}$  ja reaktio-oloissa katalyytillä ei ole olennaista aktiivisuutta Claus-reaktioon.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että keskimääräinen huokossäde on suurempi kuin  $50 \text{ \AA}$ .
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että keskimääräinen huokossäde on suurempi kuin  $200 \text{ \AA}$  ja mieluiten suurempi kuin  $325 \text{ \AA}$ .
4. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että spesifinen pinta-ala on suurempi kuin  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ .
5. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että keskimääräinen huokossäde ei ole yli  $2000 \text{ \AA}$ .
6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisesti aktiivista ainetta kantaa kantoainemateriaali.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kantoainemateriaali on piidioksidi ( $\text{SiO}_2$ ).
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisesti aktiivista

ainetta käytetään kantoaineella määränä, joka on 0,1 - 10 paino-% laskettuna katalyytin kokonaismassasta.

9. Patenttivaatimuksien 6-8 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että katalyyttisesti aktiivinen aine on  
metalliyhdiste tai metalliyhdisteiden seos, mahdollisesti  
yhdessä yhden tai useamman ei-metallisen yhdisteen kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että metalliyhdiste on rautayhdiste tai  
rautayhdisteiden ja kromiyhdisteiden seos.

11. Patenttivaatimuksien 1-10 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että käytetään mukana yhtä tai useampaa  
fosforiyhdistettä.

12. Patenttivaatimuksien 1-11 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että se muodostuu katalyyttihiukkasis-  
ta, joiden halkaisija on  $0,79 \times 10^{-3} \text{ m}$  -  $12,7 \times 10^{-3} \text{ m}$   
( $1/32$  -  $1/2$  tuumaa) ja huokossäde on ainakin 150 Å.

13. Patenttivaatimuksien 1-12 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että se muodostuu katalyyttihiukkasis-  
ta, joiden halkaisija on  $10 \text{ }\mu\text{m}$  -  $1 \text{ mm}$  ja huokossäde on  
25-150 Å.

14. Menetelmä yhden tai useamman patenttivaatimuksista  
1-13 mukaisen katalyytin valmistamiseksi, t u n n e t -  
t u siitä, että kantoainemateriaalille, jolle on mahdol-  
lisesti suoritettu sintrauskäsittely, levitetään homogee-  
nisesti yhtä tai useampaa katalyyttisesti aktiivista ai-  
netta sisältävää prekursoriliuosta, johon on mahdollisesti  
lisätty viskositeettia lisäävää yhdistettä, ja näin saatu  
katalyytti kuivataan.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että yhtä tai useampaa katalyyttistä ainetta

sisältävän prekursoriliuoksen homogeeninen levittäminen suoritetaan kuivakyllästämällä.

16. Menetelmä rikkiä sisältävien yhdisteiden, erityisesti rikkivedyn, selektiiviseksi hapettamiseksi alkuaainerikiksi, t u n n e t t u siitä, että rikkivetyä sisältävä kaasu yhdessä happea sisältävän kaasun kanssa johdetaan yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-13 mukaiselle katalyytille korotetussa lämpötilassa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapen moolisuhde rikkivetyyn pidetään alueella 0,5 - 1,5.

18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan selektiivinen hapetus katalyyttihiukkasten, joiden halkaisija on  $0,79 \times 10^{-3} \text{ m}$  -  $12,7 \times 10^{-3} \text{ m}$  (1/32 - 1/2 tuumaa) ja huokossäde on ainakin 150 Å, kiintokerroksessa.

19. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan selektiivinen hapetus katalyyttihiukkasten, joiden halkaisija on 10 µm - 1 mm ja keskimääräinen huokossäde on 25-150 Å, leijukerrossa.

20. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan selektiivinen hapetus reaktorissa, jossa katalyytti on sintratulla metallilla tai kennorakenteella.

## Patentkrav

1. Katalysator för selektiv oxidation av svavelinnehållande föreningar till elementärt svavel, vilken katalysator omfattar minst ett katalytiskt aktivt material och eventuellt ett bärarmaterial, **kännetecknad** därav, att katalysatorn uppvisar en specifik yta över  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  och en medelporradie av minst  $25 \text{ Å}$ , och vid reaktionsförhållandena uppvisar katalysatorn inte någon väsentlig aktivitet i förhållande till Claus-reaktionen.

2. Katalysator enligt patentkravet 1, **kännetecknad** därav, att medelporradien är över  $50 \text{ Å}$ .

3. Katalysator enligt patentkravet 2, **kännetecknad** därav, att medelporradien är över  $200 \text{ Å}$  och företrädesvis över  $325 \text{ Å}$ .

4. Katalysator enligt patentkraven 1-4, **kännetecknad** därav, att den specifika ytan är över  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5. Katalysator enligt patentkraven 1-3, **kännetecknad** därav, att medelporradien inte överstiger  $2000 \text{ Å}$ .

6. Katalysator enligt patentkraven 1-5, **kännetecknad** därav, att det katalytiskt aktiva materialet uppbärs av ett bärarmaterial.

7. Katalysator enligt patentkravet 6, **kännetecknad** därav, att bärarmaterialet är kiseldioxid ( $\text{SiO}_2$ ).

8. Katalysator enligt patentkravet 6 eller 7, **kännetecknad** därav, att det katalytiskt aktiva materialet används på bärarmaterialet i en mängd som är  $0,1 - 10$  vikt-% av katalytens totalmassa.

9. Katalysator enligt patentkraven 6-8, **kännetecknad** därav, att det katalytiskt aktiva materialet är en metallförening eller en blandning av metallföreningar, eventuellt tillsammans med en eller flera icke-metalliska föreningar.

10. Katalysator enligt patentkravet 9, **kännetecknad** därav, att metallföreningen är en järnförening eller en blandning av järnföreningar och kromföreningar.

11. Katalysator enligt patentkraven 1-10, **kännetecknad** därav, att även en eller flera fosforföreningar används.

12. Katalysator enligt patentkraven 1-11, **kännetecknad** därav, att den utgörs av katalysatorpartiklar med en diameter av  $0,79 \times 10^{-3} \text{ m}$  -  $12,7 \times 10^{-3} \text{ m}$  ( $1/32$  -  $1/2$  tum) och en porradie av minst 150 Å.

13. Katalysator enligt patentkraven 1-12, **kännetecknad** därav, att den utgöres av katalysatorpartiklar med en diameter av  $10 \text{ } \mu\text{m}$  -  $1 \text{ mm}$  och en porradie av 25-150 Å.

14. Förfarande för framställning av en katalysator enligt en eller flera av patentkraven 1-13, **kännetecknat** därav, att ett bärarmaterial, på vilket eventuellt en sintringsbehandling har utförts, beläggs homogent med en prekursorlösning innehållande ett eller flera katalytiskt aktiva medel, vilken eventuellt har tillförts en förening som ökar viskositeten, och den härigenom erhållna katalysatorn torkas.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, **kännetecknat** därav, att den homogena beläggningen av prekursorlösningen som innehåller ett eller flera katalytiska material utförs genom torrimpregnering.



16. Förfarande för selektiv oxidation av svavelinnehållande föreningar, speciellt svavelväte till elementärt svavel, kännetecknat därav, att en svavelväte innehållande gas leds tillsammans med en syre innehållande gas till en katalysator enligt ett eller flera av patentkraven 1-13 vid en förhöjd temperatur.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, kännetecknat därav, att molförhållandet mellan syre och svavelväte upprätthålls i området 0,5 - 1,5.

18. Förfarande enligt patentkravet 16 eller 17, kännetecknat därav, att den selektiva oxideringen utförs i en packad bädd av katalysatorpartiklar med en diameter av  $0,79 \times 10^{-3} \text{ m}$  -  $12,7 \times 10^{-3} \text{ m}$  ( $1/32$  -  $1/2$  tum) och en porradie av minst 150 Å.

19. Förfarande enligt patentkravet 16 eller 17, kännetecknat därav, att den selektiva oxideringen utförs i virvelbädd av katalysatorpartiklar med en diameter av 10  $\mu\text{m}$  - 1 mm och en medelporradie av 25-150 Å.

20. Förfarande enligt patentkravet 16 eller 17, kännetecknat därav, att den selektiva oxideringen utförs i en reaktor med katalysatorn på en sintrad metall eller en bikakestruktur.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**